

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-081216

(43)Date of publication of application : 26.03.1996

(51)Int.Cl.

C01F 5/16

(21)Application number : 06-241844

(71)Applicant : DAICEL AMIBOSHI SANGYO KK

(22)Date of filing : 09.09.1994

(72)Inventor : HIGUCHI MASARU

INOUE AKIRA

HIGUCHI AKIHICO

KATAGIRI SATOHICO

SHIMIZU EHIRA

## (54) WATER SUSPENSION OF MAGNESIUM HYDROXIDE AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water suspension of magnesium hydroxide having high activity under a mild condition, in high production efficiency and simply.

CONSTITUTION: Lump of lightly burnt magnesia or its ground material is hydrated in the presence of an aqueous medium containing an acid or its salt while being ground in a wet state. The acid or its salt, for example, includes (A1) a monofunctional organic acid such as acetic acid or its salt, (A2) an organic acid containing a bi- or more functional group such as tartaric acid, (B) an acidic phosphoric ester such as phytic acid or acidic sulfuric acid ester or its salt and (C) an inorganic acid or its salt such as sodium tripolyphosphate. The amount of the acid or its salt used is about 0.01-5 pts.wt. based on 100 pts.wt. of magnesia. The aqueous medium may further contain (D) an alkali metal hydroxide such as sodium hydroxide and/or (E) a polymer surfactant such as sodium carboxymethyl cellulose.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-81216

(43)公開日 平成8年(1996)3月26日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 1 F 5/16

識別記号

府内整理番号

9439-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数23 FD (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平6-241844

(22)出願日 平成6年(1994)9月9日

(71)出願人 592244457

ダイセル網干産業株式会社

兵庫県姫路市網干区新在家1239番地

(72)発明者 桶口 勝

兵庫県姫路市田寺東1丁目11番地6

(72)発明者 井上 章

兵庫県姫路市網干区新在家767番地

(72)発明者 桶口 彰彦

兵庫県姫路市田寺山手町5番地18

(72)発明者 片桐 晴彦

兵庫県姫路市大津区大津町3番地16 大津

アパート62棟16号

(74)代理人 弁理士 鍼田 充生 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水酸化マグネシウム水懸濁液及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高活性な水酸化マグネシウム水懸濁液を、温  
和な条件下、高い生産効率で簡易に得る。

【構成】 酸又はその塩を含む水性媒体の存在下、軽焼  
マグネシアのランプまたは粗碎物を湿式粉碎しながら水  
和する。酸又はその塩として、(A1)酢酸などの単官  
能性の有機酸もしくはその塩、(A2)酒石酸などの2  
以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B)フ  
ィチン酸などの酸性リン酸エステルもしくは酸性酸性硫  
酸エステル又はこれらの塩、(C)トリポリリン酸ソ  
ーダなどの無機酸もしくはその塩などが含まれる。酸又は  
その塩の使用量は、マグネシア100重量部に対して  
0.01~5重量部程度である。前記水性媒体は、さら  
に(D)水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物  
及び/又は(E)カルボキシメチルセルロース・ナトリ  
ウム塩などの高分子界面活性剤を含んでいてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸又はその塩を含む水性媒体の存在下、軽焼マグネシアのランプ又は粗碎物を湿式粉碎しながら水和する水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項2】 酸又はその塩が、(A) 有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、又は(C) 無機酸もしくはその塩である請求項1記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項3】 (A) 有機酸もしくはその塩が、(A1) 単官能性の有機酸もしくはその塩である請求項2記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項4】 (A) 有機酸もしくはその塩が、(A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩である請求項2記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項5】 (C) 無機酸もしくはその塩が、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ポリリン酸もしくは炭酸又はこれらの塩である請求項2記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項6】 酸の塩が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、亜鉛塩、またはアンモニウム塩である請求項1記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項7】 酸又はその塩を、マグネシア100重量部に対して0.01~5重量部用いる請求項1記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項8】 (1) (A1) 単官能性の有機酸もしくはその塩と、(2) (A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、又は(C) 無機酸もしくはその塩とを含む水性媒体の存在下、マグネシアを水和する水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項9】 (A1) 単官能性の有機酸もしくはその塩を、マグネシア100重量部に対して0.01~5重量部用いる請求項8記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項10】 (A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、又は(C) 無機酸もしくはその塩を、マグネシア100重量部に対して0.01~5重量部用いる請求項8記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項11】 さらに(D) アルカリ金属水酸化物を含む水性媒体の存在下、マグネシアを水和する請求項1又は8に記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項12】 アルカリ金属水酸化物を、マグネシア100重量部に対して0.01~5重量部用いる請求項11記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項13】 さらに(E) 高分子界面活性剤を含む

水性媒体の存在下、マグネシアを水和する請求項1又は8に記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項14】 高分子界面活性剤を、マグネシア100重量部に対して0.003~1.5重量部用いる請求項13記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項15】 高分子界面活性剤の分子量が1×10以上である請求項13記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項16】 高分子界面活性剤が、陰イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤である請求項13記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項17】 温度20~150℃でマグネシアを水和する請求項1又は8に記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項18】 pH9~11.5の条件下でマグネシアを水和する請求項1又は8に記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項19】 マグネシア100重量部に対して、(1) (A1) 単官能性の有機酸もしくはその塩を0.01~5重量部含み、且つ(2) (A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、

(C) 無機酸もしくはその塩、又は(D) アルカリ金属水酸化物を0.01~5重量部、及び/又は(3)

(E) 高分子界面活性剤を0.003~1.5重量部含む水性媒体の存在下でマグネシアを水和する請求項1又は8に記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項20】 軽焼マグネシアのランプ又は粗碎物100重量部に対して、少なくとも(1) (A1) 单官能性の有機酸もしくはその塩を0.02~3重量部含み、

且つ(2) (A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エ斯特ルもしくは酸性硫酸エ斯特ル又はこれらの塩、(C) 無機酸もしくはその塩、又は(D) アルカリ金属水酸化物を0.02~3重量部、及び/又は(3) (E) 高分子界面活性剤を0.008~5重量部含む水性媒体の存在下、pH9以上11未満の条件で前記軽焼マグネシアのランプ又は粗碎物を湿式粉碎しながら水和する水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項21】 マグネシアを水和して得られたスラリーに、さらに(1) (A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エ斯特ルもしくは酸性硫酸エ斯特ル又はこれらの塩、(C) 無機酸もしくはその塩、又は(D) アルカリ金属水酸化物、及び/又は(2) (E) 高分子界面活性剤を添加する請求項1又は8に記載の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法。

【請求項22】 少なくとも(1) (A1) 单官能性の有機酸もしくはその塩を含み、且つ(2) (A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B) 酸性

リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、(C)無機酸もしくはその塩、又は(D)アルカリ金属水酸化物、及び／又は(3)(E)高分子界面活性剤を含む水酸化マグネシウム水懸濁液。

【請求項23】水酸化マグネシウムを15～85重量%含むと共に、水酸化マグネシウム100重量部に対して、(1)(A1)単官能性の有機酸もしくはその塩を0.008～5重量部含み、且つ(2)(A2)2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B)酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、(C)無機酸もしくはその塩、又は(D)アルカリ金属水酸化物を0.008～5重量部、及び／又は(3)(E)高分子界面活性剤を0.002～1.5重量部含む請求項22記載の水酸化マグネシウム水懸濁液。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、中和剤や脱硫剤として有用な水酸化マグネシウム水懸濁液およびその製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】排煙脱硫や排水などの中和に水酸化マグネシウム水懸濁液が使用されている。この水酸化マグネシウム水懸濁液を製造する方法として、海水中の塩化マグネシウムと消石灰とを反応させる方法、および天然産マグネサイトを焼成して得られる軽焼マグネシアを水和する方法などが知られている。

【0003】特公平3-60774号公報には、天然マグネサイトを焼成し且つ微粉碎した軽焼マグネシアと水とを、pH11以上で85℃以上に加熱しながら水和させる活性水酸化マグネシウムの製造方法が開示されている。

【0004】しかし、この方法では、軽焼マグネシアの微粉碎に長時間を要するだけでなく、大量生産するためには大規模な設備が必要となる。しかも、水和速度を大きくするためには、軽焼マグネシアを微粉碎して分級した1～30μm程度の微粉碎物を用いる必要がある。また粉碎及び分級に伴って、粉末が飛散し、作業環境が汚染され、安全衛生上も好ましくない。さらに、湿度や水により軽焼マグネシアの微粉末が凝集し塊状物となりやすい。そして、一旦塊状物が生成すると、軽焼マグネシアの塊状物を均一且つ短時間内に水和するのが困難である。また、強アルカリ条件下、高い温度で反応を行う必要があるので、エネルギー的に不利であり、安全上の注意も必要である。

【0005】特開平3-252311号公報には、平均粒子径5～10μmの範囲に粉碎された軽焼マグネサイトを、酸性溶液中で水和して活性水酸化マグネシウムを得る方法が開示されている。しかし、この方法においても、軽焼マグネシアを特定の粒子径に微粉碎する必要があるため、原料調製が煩雑となり、製造コストも高くな

る。しかも、この方法では、水和反応速度がさほど大きくなく、水酸化マグネシウム懸濁液の生産効率が低い。また、高活性の水酸化マグネシウムを得るためにには、さらにアルカリ溶液処理を行う必要がある。

【0006】特開平1-131022号公報には、特定の結晶子径、比表面積及び平均粒子径を有する酸化マグネシウム微粉末を、マグネシウム塩共存下で水和することにより合成樹脂に対する分散性に優れた水酸化マグネシウムの製造方法が開示されている。また、特開平4-362010号公報には、やはり合成樹脂に対する分散性に優れた結晶状の水酸化マグネシウムを得るため、特定濃度の有機酸及び／またはそのマグネシウム塩の溶液中で、粉碎軽焼マグネシアを超音波を照射しながら水和する方法が開示されている。しかし、これらの方法においても、粒子径の小さい特定の物性を有するマグネシアや、特殊な装置が必要である。

【0007】チェコスロバキア特許第236626号公報には、界面活性剤の存在下で、マグネシアを水和する水酸化マグネシウムの製造法が開示されている。しかし、高pH条件下、高温で反応させる必要がある。また、特開平6-191832号公報には、高級脂肪酸のアルカリ金属塩を主成分とするアニオン界面活性剤の存在下で、粉碎された軽焼マグネシアを消和させる水酸化マグネシウムの製造法が開示されている。しかし、この方法では、石鹼が主成分であるため、反応中に発泡し易く、しかも高温で反応させる必要がある。

【0008】このような従来の方法の問題点を解決するため、本発明者らは、軽焼マグネシアを湿式粉碎しながら、アルカリ性水性媒体の存在下、70℃以上の温度で水和する活性水酸化マグネシウムの製造方法を提案した（特願平5-292776号）。この方法によれば、作業環境を汚染することなく、軽焼マグネシアを容易且つ短時間内に微粉碎できると共に、比較的短時間内に効率よく水和でき、均一な品質の水酸化マグネシウムを得ることができる。しかし、この方法においても、アルカリ性水性媒体の存在下、反応温度を高くしないと十分な水酸化マグネシウム生成速度が得られない。従って、より温和な条件下で、さらに効率的に水酸化マグネシウム水懸濁液を得ることのできる製造法が望まれている。

【0009】一方、排煙脱硫や排水等の中和に水酸化マグネシウム水懸濁液を用いる場合、反応を円滑に進行させ、効率よく中和処理するためには、粒子径を小さくする必要がある。しかし、粒子径を小さくすると、スラリー粘度が高くなる。一方、低粘度化のため、粒子径を大きくすると、中和効率が低下すると共に沈殿物が生成しやすい。また、水酸化マグネシウム濃度の高い懸濁液では、粘度が著しく上昇し、移液や輸送も困難となり、取扱いが難しくなる。

【0010】このように、水酸化マグネシウム水懸濁液において、分散安定性を維持しながら、高濃度化と低粘

度化という相反する特性を両立させることは難しく、上記の何れの方法も、この問題を十分に解決していない。

【0011】また、水酸化マグネシウムは比重が大きいため、その水懸濁液の分散安定性を長期間保持することは困難である。すなわち、水酸化マグネシウム水懸濁液を長期間保存すると、流動性が低下したり、沈殿物が密に固化して硬質のケーキが生成し、容易に再分散ができないくなる。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高活性な水酸化マグネシウム水懸濁液を、温凍な条件下、高い生産効率で簡易に製造できる方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、高濃度であっても粘度の低い水酸化マグネシウム水懸濁液およびその製造方法を提供することにある。

【0014】本発明のさらに他の目的は、分散安定性および保存安定性が高く、沈殿物のケーキが生成したとしても再分散が容易な水酸化マグネシウム水懸濁液およびその製造方法を提供することにある。

#### 【0015】

【発明の構成】本発明者は、前記目的を達成するため、鋭意検討した結果、(a) 酸または塩を含む水性媒体の存在下で、軽焼マグネシアのランプ又は粗碎物を湿式粉碎しながら水和するか、又は(b) 特定の組合せからなる酸又はその塩を含む水性媒体の存在下でマグネシアを水和すると、高濃度であっても粘度の低い水酸化マグネシウム水懸濁液が、温凍な反応条件下、高い生産効率で得られることを見出だし、本発明を完成した。

【0016】すなわち、本発明の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法(1)では、酸又はその塩を含む水性媒体の存在下、軽焼マグネシアのランプ又は粗碎物を湿式粉碎しながら水和する。

【0017】前記酸又はその塩には、(A) 有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エ斯特ル又はこれらの塩、(C) 無機酸もしくはその塩などが含まれる。

【0018】本発明の水酸化マグネシウム水懸濁液の他の製造方法(2)では、(1) (A1) 単官能性の有機酸もしくはその塩と、(2) (A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エ斯特ルもしくは酸性硫酸エ斯特ル又はこれらの塩、又は(C) 無機酸もしくはその塩とを含む水性媒体の存在下、マグネシアを水和する。

【0019】前記各製造方法における水性媒体には、さらに(D) アルカリ金属水酸化物、(E) 高分子界面活性剤などが含まれていてもよい。

【0020】本発明の水酸化マグネシウム水懸濁液は、少なくとも(1) (A1) 単官能性の有機酸もしくはその塩を含み、且つ(2) (A2) 2以上の官能基を有す

る有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エ斯特ルもしくは酸性硫酸エ斯特ル又はこれらの塩、(C) 無機酸もしくはその塩、又は(D) アルカリ金属水酸化物、及び/又は(E) 高分子界面活性剤を含む。

【0021】以下、必要に応じて添付図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

【0022】なお、本明細書において、ハロゲン原子は「官能基」に含めないものとする。また、有機酸には、フェノール性ヒドロキシル基、又はエノール性ヒドロキ

10 シル基により酸性を示す化合物も含まれるものとする。

【0023】さらに、軽焼マグネシアの「ランプ」とは、焼成されたままの未だ粉碎されていない軽焼マグネシアの塊状物をいう。

【0024】前記酸又はその塩としては、特に限定されず、(A) 有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エ斯特ルもしくは酸性硫酸エ斯特ル又はこれらの塩、(C) 無機酸もしくはその塩などの何れであってもよい。

【0025】前記有機酸には、(A1) 単官能性の有機酸、及び(A2) 2以上の官能基を有する有機酸が含まれる。

【0026】(A1) 単官能性の有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族モノカルボン酸(例えば、炭素数1~4の脂肪族モノカルボン酸)；モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸などのハロゲン化脂肪族モノカルボン酸(例えば、炭素数1~4のハロゲン化脂肪族モノカルボン酸)；シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸(例えば、炭素数4~10の脂環式モノカルボン酸)；安息香酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸(例えば、炭素数7~15の芳香族モノカルボン酸)；メタニスルホン酸、トリフルオロメタニスルホン酸、エタニスルホン酸などのアルキルスルホン酸(例えば、炭素数1~10のアルキルスルホン酸)；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などのアリールスルホン酸(例えば、炭素数6~20のアリールスルホン酸)；フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール類などが挙げられる。

【0027】好ましい(A1) 単官能性のカルボン酸には、脂肪族モノカルボン酸、ハロゲン化脂肪族モノカルボン酸などが含まれる。なかでも、水溶性のモノカルボン酸、例えば、ギ酸、酢酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、プロピオン酸、酪酸などのハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~4の脂肪族モノカルボン酸、とりわけハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~3の脂肪族モノカルボン酸、特に酢酸などが繁用される。

【0028】(A2) 2以上の官能基を有する有機酸には、少なくとも1つのカルボキシル基、フェノール性ヒ

ドロキシル基またはエノール性ヒドロキシル基を有すると共に、さらに1以上の、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基、チオカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基などの官能基を有する有機酸などが含まれる。このようなカルボン酸は、キレート形成能を有する場合が多い。

【0029】前記(A2)2以上の官能基を有する有機酸の代表的な例として、例えば、多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、オキソカルボン酸、アミノカルボン酸、多価フェノール、エノール性ヒドロキシル基を有する多官能性有機酸などが挙げられる。

【0030】多価カルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸などの脂肪族多価カルボン酸（例えば、炭素数2～12の脂肪族多価カルボン酸）；フタル酸、イソフタル酸などの芳香族多価カルボン酸（例えば、8～15の芳香族多価カルボン酸）などが挙げられる。好ましい多価カルボン酸には、マロン酸、アジピン酸などの炭素数2～8の脂肪族多価カルボン酸、特にジカルボン酸；マレイン酸、フタル酸などの炭素数8～12の芳香族多価カルボン酸、特にジカルボン酸などが含まれる。

【0031】ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸（例えば、炭素数2～12の脂肪族ヒドロキシカルボン酸）；サリチル酸、没食子酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸（例えば、炭素数7～15の芳香族ヒドロキシカルボン酸）などが挙げられる。好ましいヒドロキシカルボン酸には、酒石酸、グルコン酸などのヒドロキシル基を2以上有するヒドロキシカルボン酸（例えば、ヒドロキシル基を2～6有する炭素数2～12の脂肪族ヒドロキシカルボン酸）などが含まれる。

【0032】アルコキシカルボン酸には、例えば、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、アニス酸などの脂肪族または芳香族のアルコキシカルボン酸（例えば、炭素数2～15のアルコキシカルボン酸）などが含まれる。

【0033】オキソカルボン酸には、例えば、グリオキシル酸、ピルビン酸、アセト酢酸、オキサロ酢酸などの炭素数2～12、好ましくは炭素数2～10程度のオキソカルボン酸などが含まれる。

【0034】アミノカルボン酸には、例えば、グリシン、アラニン、ロイシン、グルタミン酸、エチレンジアミン四酢酸などの炭素数2～15、好ましくは炭素数2～10程度のアミノカルボン酸などが含まれる。

【0035】多価フェノールには、レゾルシノール、カテコールなどの炭素数6～15程度の多価フェノール類が含まれる。エノール性ヒドロキシル基を有する多官能性有機酸には、アスコルビン酸、デヒドロ酢酸などの炭

素数3～15程度のエノール性ヒドロキシル基を有する多官能性有機酸が含まれる。

【0036】酸性リン酸エステルには、リン酸モノエチル、リン酸ジエチル、リン酸モノブチル、リン酸モノドデシル、リン酸モノフェニル、フィチン酸などの炭素数1～15、好ましくは炭素数1～10程度の1価または多価の酸性リン酸エステルなどが含まれる。なかでも、フィチン酸などの多価の酸性リン酸エステルなどが用いられる場合が多い。

【0037】酸性硫酸エステルには、硫酸モノメチル、硫酸モノエチル、硫酸モノブチル、硫酸モノドデシルなどの炭素数1～15、好ましくは炭素数1～10程度の1価または多価の酸性硫酸エステルなどが含まれる。多価の酸性リン酸エステルまたは酸性硫酸エステルは、キレート形成能を有する場合が多い。

【0038】前記無機酸には、例えば、塩酸、次亜塩素酸、臭化水素酸、硫酸、亜硫酸、スルファミン酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸（例えば、ピロリン酸、トリリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸等）、炭酸などが含まれる。これらの無機酸のうち、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸などが用いられることが多い。また、ポリリン酸などのキレート形成能を有する無機酸を用いる場合も多い。

【0039】前記酸の塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩などのアルカリ土類金属塩；周期表3～15族に属する金属の塩（例えば、マンガン、亜鉛などの周期表7、12族に属する金属の塩、特に亜鉛塩など）；アンモニア、アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、モルホリンなど）もしくは塩基性含窒素複素環化合物（ピリジンなど）とのアンモニウム塩などが挙げられる。

【0040】好ましい有機酸の塩には、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩（例えば、酢酸ナトリウムなどのモノカルボン酸アルカリ金属塩；グルコン酸ナトリウムなどのヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩；エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムなどのアミノカルボン酸アルカリ金属塩など）、マグネシウム塩などのアルカリ土類金属塩（例えば、酢酸マグネシウムなどのモノカルボン酸アルカリ土類金属塩；酒石酸マグネシウムなどのヒドロキシカルボン酸アルカリ土類金属塩など）などが含まれる。

【0041】好ましい無機酸の塩には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウムなどのアルカリ金属ハロゲン化物；塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウムなどのアルカリ土類金属ハロゲン化物；塩化アンモニウム、臭化アンモニウムなどのハロゲン化アンモニウム；硫酸ナトリウム、硫酸カリウムなどのアルカリ金属硫酸塩；硫酸マグネシウムな

どのアルカリ土類金属硫酸塩；硫酸第二鉄などの硫酸鉄；硫酸アルミニウム；硫酸亜鉛；硫酸アンモニウム；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素カリウムなどのアルカリ金属亜硫酸（水素）塩；亜硫酸水素カルシウム、亜硫酸水素マグネシウムなどのアルカリ土類金属亜硫酸（水素）塩；硝酸ナトリウム、硝酸カリウムなどのアルカリ金属硝酸塩；硝酸カルシウム、硝酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属硝酸塩；硝酸第二鉄などの硝酸鉄；硝酸アルミニウム；硝酸亜鉛；硝酸アンモニウム；リン酸ナトリウム、リン酸カリウムなどのアルカリ金属リン酸塩；リン酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属リン酸塩；リン酸アンモニウム；ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウムなどのアルカリ金属ポリリン酸塩；ピロリン酸マグネシウム、トリポリリン酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属ポリリン酸塩；炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸（水素）塩；炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩などが含まれる。

【0042】これらの酸及び塩は、1種のみ用いてよいが、同種類または異種類の酸または塩を2以上組合せて使用することもできる。前記酸またはその塩を2以上組合せることにより、水和反応速度、スラリー粘度、スラリーの分散性を大巾に改善できる場合がある。

【0043】前記酸またはその塩の好ましい組合せには、(1) (A1) 単官能性の有機酸もしくはその塩と、(2) (A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、又は(C) 無機酸もしくはその塩との組合せが含まれる。前記(A1)成分と、(A2)、(B)または(C)成分とを組合せて用いると、水和反応が著しく促進されるだけでなく、水酸化マグネシウム水懸濁液の高粘度化を抑制でき、しかも懸濁液の再分散性が大巾に向上する。そのため、高濃度であっても低粘度であり、しかも長期保存により沈澱物のケーキができたとしても容易に再分散可能な水酸化マグネシウム水懸濁液を効率よく製造することができる。

【0044】なお、前記(A2)2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩のなかでも、エチレンジアミン四酢酸ナトリウムなどのアミノカルボン酸またはその塩；グルコン酸ナトリウムなどのヒドロキシル基を2以上有するヒドロキカルボン酸またはその塩；(B)酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩のなかでも、フィチン酸などの多価酸性リン酸エステルまたはその塩など；及び前記(C)無機酸またはその塩のうち、トリポリリン酸ナトリウムなどのキレート形成能を有する無機酸またはその塩；硫酸亜鉛などの無機酸の亜鉛塩などは、水酸化マグネシウムだけでなく原料マグネシアの水に対する分散性をも著しく向上させる作用を有する。そのため、マグネシアを均一に分散させ

ながら効率的に水和することができると共に、未反応のマグネシアが残存していたとしても、再分散性の良好な水酸化マグネシウム水懸濁液を得ることができる。

【0045】前記酸またはその塩の使用量は、水和反応を損なわない範囲で適宜選択できるが、マグネシア100重量部に対して、例えば0..01~5重量部、好ましくは0..02~3重量部、さらに好ましくは0..05~1..5重量部程度である。本発明の方法では、酸またはその塩を多量に用いる必要がないので、高純度の水酸化マグネシウム水懸濁液を製造できる。

【0046】(1) (A1) 単官能性の有機酸もしくはその塩と、(2) (A2) 2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B) 酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、又は(C) 無機酸もしくはその塩とを組合せて用いる場合、前記(A1)成分の使用量は、マグネシア100重量部に対して、例えば0..01~5重量部、好ましくは0..02~3重量部、さらに好ましくは0..05~1..5重量部程度であり、前記(A2)、(B)または(C)成分の使用量は、マグネシア100重量部に対して、例えば0..01~5重量部、好ましくは0..02~3重量部、さらに好ましくは0..05~2重量部、特に0..05~1..5重量部程度である。

【0047】酸又はその塩は、マグネシアの水和反応触媒として作用するだけでなく、微細粒子を凝集させ、且つ二次粒子上の電位を高めるため、スラリーの高粘度化を防止できる。

【0048】本発明における前記水性媒体は、前記酸又はその塩に加えて、さらに(D)アルカリ金属水酸化物を含んでいてよい。前記水性媒体に、アルカリ金属水酸化物を含有させると、水酸化マグネシウムの水に対する分散性が向上すると共に、スラリーのケーキ化を防止できる。

【0049】前記アルカリ金属水酸化物には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが含まれる。前記アルカリ金属水酸化物の使用量は、水和反応を損なわない範囲で適宜選択できるが、マグネシア100重量部に対して、例えば0..01~5重量部、好ましくは0..02~3重量部、さらに好ましくは0..03~2重量部程度であり、0..05~1..5重量部程度使用する場合が多い。

【0050】本発明における前記水性媒体は、また(E)高分子界面活性剤を含んでいてよい。前記水性媒体に、高分子界面活性剤を含有させると、粘度の上昇を一層顕著に防止でき、高濃度でも極めて粘度の低い水酸化マグネシウム水懸濁液を得ることができる。

【0051】前記高分子界面活性剤としては、界面活性能を有する高分子であればよい。前記高分子界面活性剤の分子量は、好ましくは $1 \times 10^3$ 以上（例えば $1 \times 1$

11

$0^3 \sim 1 \times 10^6$  ) 、さらに好ましくは  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$  、特に好ましくは  $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$  程度である。分子量の低い界面活性剤では、十分な低粘化効果が得られない。

【0052】高分子界面活性剤の重合度は、反応で得られる水酸化マグネシウム水懸濁液の流動性、分散性を損なわない範囲で適宜選択できる。高分子界面活性剤の1重量%水溶液の25℃における粘度として、例えば1.2~1000cps(センチポイズ)、なかでも1.5~500cps、特に1.8~200cps程度が好ましい。

【0053】前記高分子界面活性剤には、陰イオン界面活性剤および非イオン界面活性剤が含まれる。このような高分子界面活性剤を用いると、高い分散安定性および保存安定性を維持しつつ、高濃度であっても低粘度の水酸化マグネシウム水懸濁液を得ることができる。

【0054】前記陰イオン界面活性剤としては、慣用の陰イオン界面活性剤が使用でき、例えば、分子内にカルボキシル基を有する高分子カルボン酸、またはその塩であるカルボン酸型陰イオン界面活性剤；分子内にスルホン酸基を有する高分子スルホン酸またはその塩であるスルホン酸型陰イオン界面活性剤；分子内に酸性硫酸エステル基を有する酸性高分子硫酸エステルまたはその塩である硫酸型陰イオン界面活性剤；分子内に酸性リン酸エステル基または酸性亜リン酸エステル基を有する高分子リン酸、高分子亜リン酸またはそれらの塩であるリン酸型陰イオン界面活性剤などが例示できる。なお、前記カルボキシル基、スルホン酸基、酸性硫酸エステル基、酸性リン酸エステル基、酸性亜リン酸エステル基などの酸性基またはそれらの塩を、アニオン性基ということがある。

【0055】カルボン酸型陰イオン界面活性剤には、合成高分子カルボン酸および天然または半合成高分子カルボン酸が含まれる。前記合成高分子カルボン酸として、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸、またはその塩もしくは酸無水物をモノマー原料とするホモポリマーおよびコポリマー、またはそれらの塩などが挙げられる。

【0056】不飽和カルボン酸と共に重合可能な重合性单量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチルなどの(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系单量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル系单量体等が挙げられる。

【0057】合成高分子カルボン酸の具体例としては、

10 (7)

12

例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(メタ)アクリル酸コポリマー、ビニルエーテル-不飽和カルボン酸コポリマー(例えば、ブチルビニルエーテル-無水マレイン酸コポリマーなど)、ポリクロトン酸、スチレン(メタ)アクリル酸コポリマー、スチレン-無水マレイン酸コポリマーなどが例示できる。

【0058】前記合成高分子カルボン酸がコポリマーの場合、合成高分子カルボン酸の酸価は、水溶性を付与できる範囲、例えば30~800、好ましくは50~500程度である。

【0059】前記天然または半合成高分子カルボン酸としては、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシカルボキシメチルセルロース、カルボキシメチル化澱粉、アラビアゴム、トラガントゴム、ペクチン、ヒアルロン酸などのカルボキシル基を有する多糖類またはそれらの塩などが含まれる。

【0060】スルホン酸型陰イオン界面活性剤としては、例えば、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリアジンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリエチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、リグニンスルホン酸など、およびこれらの塩等が挙げられる。

【0061】硫酸型陰イオン界面活性剤としては、硫酸化ポリビニルアルコール、硫酸セルロース、カラギーナン、寒天、コンドロイチン硫酸など、およびこれらの塩等が例示できる。

【0062】リン酸型陰イオン界面活性剤としては、リン酸化ポリビニルアルコール、リン酸セルロース、亜リン酸セルロースなど、およびこれらの塩等が挙げられる。

【0063】また、前記陰イオン界面活性剤が塩の場合、その塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩；亜鉛塩などの周期表12族に属する金属の塩；アンモニア、アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、モルホリンなど)もしくは塩基性含窒素複素環化合物(ピリジンなど)とのアンモニウム塩；テトラエチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウムなどの第4級アンモニウム塩などが挙げられる。好ましい塩には、アルカリ金属塩、アンモニアまたはアミンとのアンモニウム塩、前記第4級アンモニウム塩等が含まれる。分子内に複数個の酸性基を有する場合、各酸性基の対イオンは同一であってもよく異なっていてもよい。

【0064】上記の陰イオン界面活性剤のなかでも、カルボン酸型、スルホン酸型、硫酸型の陰イオン界面活性剤などが好ましい。特に、カルボン酸型陰イオン界面活性剤、とりわけカルボキシメチルセルロース、アルギン

酸などのカルボキシル基を有する多糖類等の天然または半合成高分子カルボン酸またはそれらの塩は、極めて優れた低粘度化作用を有する。また、スルホン酸型陰イオン界面活性剤および硫酸型陰イオン界面活性剤は、前記低粘度化作用と共に、反応で得られた水酸化マグネシウム水懸濁液を長期間保存した場合に生成するケーキの硬質化を抑制する作用を有する。

【0065】前記陰イオン界面活性剤は、分子内に、アニオン性基を少なくとも1つ有していればよいが、前記アニオン性基を2以上、例えば2~10000、とりわけ4~1000程度有しているポリアニオン高分子界面活性剤が好ましい。分子内に複数個のアニオン性基を有する場合、前記アニオン性基は、同一であってもよく異なっていてもよい。

【0066】前記非イオン界面活性剤としては、慣用の非イオン界面活性剤が使用でき、例えば、アルキルポリオキシエチレンエーテル、アルキルカルボニルオキシポリオキシエチレン、脂肪酸多価アルコールエステルとポリエチレンオキサイドとの付加物、脂肪酸ショ糖エステルとポリエチレンオキサイドとの付加物、ポリオキシアルキレンブロックコポリマーなどが挙げられる。なかでも、非イオン界面活性剤として、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロックコポリマーなどのポリオキシアルキレンブロックコポリマーなどは水懸濁液の低粘度化に優れた効果を示す。

【0067】これらの高分子界面活性剤は、一種または二種以上組合せて用いることができる。特に、前記カルボン酸型陰イオン界面活性剤と前記スルホン酸型または硫酸型陰イオン界面活性剤とを組合せて用いると、高い分散安定性および保存安定性を付与できるだけでなく、長期保存により沈殿物のケーキが生成したとしても、再分散性が著しく向上する。すなわち、水酸化マグネシウム水懸濁液を長期間放置しても、生成するケーキは軟質であるため、振盪、攪拌などにより容易に再分散させることができる。また、高分子界面活性剤と低分子量の界面活性剤とを組合せて用いることもできる。

【0068】前記(1)カルボン酸型陰イオン界面活性剤と前記(2)スルホン酸型または硫酸型陰イオン界面活性剤とを組合せて用いる場合の(1)と(2)との含量比(重量比)は特に限定されないが、例えば(1)/(2)=0.1~2.0、好ましくは(1)/(2)=0.5~1.5、さらに好ましくは(1)/(2)=1~1.0程度である。

【0069】前記高分子界面活性剤の使用量は、マグネシア100重量部に対して、例えば0.003~1.5重量部、好ましくは0.008~5重量部、さらに好ましくは0.015~1.5重量部程度であり、0.03~0.75重量部程度である。高分子界面活性剤の量が少なすぎると、水酸化マグネシウム水懸濁液の粘度を十分低下させることができない。また、高分子界面活性剤の含有量が多すぎると、粘度が上昇したり、懸濁液中の粒

子の凝集、ゲル化が生じて却って高粘度化する場合がある。

【0070】なお、水酸化マグネシウム濃度を特に高濃度、例えば6.5重量%以上(6.5~7.5重量%程度)とする場合には、前記高分子界面活性剤の使用量を、マグネシア100重量部に対して、1.5~1.5重量部、なかでも4.5~1.5重量部、特に7.5~1.5重量部程度とするのが好ましい。水酸化マグネシウム濃度が6.5重量%程度以上の高濃度の水酸化マグネシウム水懸濁液を製造する場合は、少量の高分子界面活性剤を添加してもさほど粘度が低下しない場合がある。

【0071】本発明の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法(1)では、前記酸またはその塩を含む水性媒体の存在下で、軽焼マグネシアのランプ又は粗碎物を湿式粉碎しながら水和する。水性媒体としては、通常、水が用いられる。

【0072】軽焼マグネシアとしては、特に限定されないが、天然産マグネサイト(ペリクレース)を温度550~1500℃、より好ましくは650~1300℃、さらに好ましくは800~1200℃程度で焼成したマグネシアが使用される場合が多い。上記温度で焼成したマグネシアを用いると、活性の著しく高い水酸化マグネシウムの懸濁液が得られる。

【0073】本発明の製造方法では、予め所定の粒径に微粉碎された軽焼マグネシアの微粉末を用いる必要がない。本発明における軽焼マグネシアのランプ又は粗碎物の大きさは、湿式粉碎可能な広い範囲で選択でき、例えば、最大粒径1.0~2.0mm(例えば、1.0~1.0mm程度)、平均粒径3~6.0mm(例えば、3~4.0mm程度)のランプや、最大粒径0.1~1.0mm(例えば、0.5~1.0mm程度)、平均粒径0.1~3mm(例えば、0.5~3mm程度)の粗碎物を使用することができる。

【0074】特に、軽焼マグネシアのランプを使用する場合には、ランプの粉碎および篩分工程が不要となるので、製造工程を短縮できると共に、コストを著しく低減できる。

【0075】軽焼マグネシアのランプまたは粗碎物の水和は、例えば、マグネシアを湿式粉碎するための湿式粉碎手段と、この湿式粉碎手段に水と酸またはその塩を供給するための供給手段とを備えている製造装置などを用いることにより行うことができる。この製造装置は、湿式粉碎手段内の反応系を加熱するための加熱手段を備えていてもよく、また、湿式粉碎手段による粉碎物を分級する分級手段と、所定の粒径以上の粉碎物を前記湿式粉碎手段に循環するリサイクル手段を備えていてもよい。

【0076】図1は、マグネシアを湿式粉碎しながら水和して水酸化マグネシウム水懸濁液を製造する製造装置の一例を示す概略構成図であり、図2は図1の装置の湿式粉碎機を示す部分切欠概略図である。

【0077】この装置は湿式粉碎機5を備えている。この湿式粉碎機5は、図2に示されるように、ケーシング1内に回転可能に配されたスクリュ2、このスクリュ2を回転駆動するためのモータ3、および前記ケーシング1内に装填される粉碎媒体4を備えている。この湿式粉碎機5には軽焼マグネシアのランプまたは粗碎物がホッパ6から所定の割合で供給される。

【0078】前記湿式粉碎機5内で軽焼マグネシアのランプまたは粗碎物を湿式粉碎しながら水和するため、前記湿式粉碎機5には、水を供給する供給ライン7aと、酸またはその塩を供給する供給ライン7bと、湿式粉碎機5内を加熱するためのスチーム供給ライン8が接続されている。また、前記湿式粉碎機5の上部には、生成した水酸化マグネシウム粒子を含むスラリーを排出するための吐出ライン9が接続されている。

【0079】所定の粒径に粉碎され、かつ水和された水酸化マグネシウムの粒子を選別するため、前記吐出ライン9には分級機10が取付けられている。また、粗大粒子を前記湿式粉碎機5にリサイクルするため、分級機10と前記湿式粉碎機5とはリサイクルライン11により接続されている。さらに、前記分級機10により所定の粒径に分級された水酸化マグネシウムを含むスラリーは、熟成槽12に送液される。熟成槽12で熟成された水酸化マグネシウム水懸濁液は、ポンプ13により移送され、製品化される。

【0080】このような湿式粉碎機5では、スクリュ2の回転に伴なって、粉碎媒体4がスクリュ2の羽根に沿って上昇し、その過程でマグネシアのランプまたは粗碎物が微粉碎される。その際、必要に応じてスチームによる加熱下、供給ライン7a、7bから水と酸またはその塩を供給しながらマグネシアを粉碎できるので、粉碎工程で水和反応も行なうことができ、しかも、粉碎直後の表面エネルギーの大きなマグネシアが酸またはその塩を含む水性媒体と接触するので、短時間内に効率よく所定の粒径の水酸化マグネシウムを含むスラリーを連続的に製造することができる。

【0081】湿式粉碎手段は、水性媒体中でマグネシアを連続的に粉碎できるサンドミル、アトライタなどの種々の機器が使用できる。さらに、湿式粉碎機は、マグネシアを連続的に粉碎する連続粉碎機に限らず、ボールミル、ニーダなどのバッチ式粉碎機であってもよい。連続的に湿式粉碎できる好ましい湿式粉碎手段の具体例としては、クボタタワーミル（クボタ（株）製）などが挙げられる。連続湿式粉碎機は、米国特許第4269808号明細書にバーチカル粉碎ミルとして記載されている。

【0082】前記加熱手段としては、反応系の温度を、30℃以上（例えば30～150℃程度）、好ましくは40～120℃程度に加熱できる種々の加熱手段が好ましい。また、分級手段は、スクリーンメッシュなどを備えた慣用の分級機で構成することができ、分級度は、所

望する水酸化マグネシウムの粒子径に応じて適当に選択することができる。

【0083】この製造方法（1）において、マグネシアと水との割合は、スラリー濃度などに応じて選択でき、例えば、マグネシア100重量部に対して、水70～400重量部、好ましくは100～300重量部程度である。反応系のpHは特に限定されないが、水和反応速度を高め、且つ高活性な水酸化マグネシウム水懸濁液を得るために、例えばpH6～13程度であるのが好ましく、なかでもpH9～11.5、とりわけpH9以上11未満であるのが好ましい。反応系のpHは、9.5～10.85、特に10.0～10.8程度である場合が多い。

【0084】前記酸又はその塩、及び必要に応じて前記（D）アルカリ金属水酸化物及び／又は（E）高分子界面活性剤は、予め水性媒体中に含有させておいてよく、また、反応中に連続的又は間欠的に添加してもよい。

【0085】反応温度は、例えば20℃以上（20～150℃程度）、好ましくは30～120℃程度である。本発明の方法では、20～80℃程度の温かみな温度条件下でも、効率的に水酸化マグネシウム水懸濁液を製造できる。

【0086】湿式粉碎により、マグネシアのランプまたは粗碎物に剪断力を作用させると、マグネシアの破碎と、表面に生成した水酸化マグネシウムの脱離・破碎、マグネシア表面の更新が並行して起こると考えられる。本発明の方法では、酸またはその塩を含む水性媒体を用いると共に、粉碎された直後の表面エネルギーの高いマグネシアが前記水性媒体と接触するため、マグネシアの水和速度が著しく速い。しかも、酸又はその塩によりマグネシアおよび生成した水酸化マグネシウムの分散性が向上するためか、マグネシアおよび水酸化マグネシウムが沈降することなく均一に分散した状態で粉碎および反応が進行する。そのため、生産効率を向上できると共に、マグネシア及び生成した水酸化マグネシウムの破碎と、水酸化マグネシウムの生成とがバランスよく進行し、過度の微粉碎が回避されるためか、スラリーの高粘度化が抑制される。

【0087】したがって、本発明の方法によれば、作業環境を汚染することなく、温かみな条件下、軽焼マグネシアの微粉碎と水和とを容易に且つ短時間内に行なうことができ、高濃度であっても低粘度であり、しかも高活性な水酸化マグネシウム水懸濁液を、煩雑な工程を経ることなく高い生産効率で製造することができる。

【0088】本発明の水酸化マグネシウム水懸濁液の製造方法（2）の特徴は、前記特定の組合せからなる酸又はその塩を含む水性媒体の存在下で、マグネシアを水和する点にある。

【0089】前記マグネシアとしては、特に限定され

ず、天然産マグネサイト（ペリクレース）、リヨウクド石（炭酸マグネシウム鉱）、海水マグネシア等の何れを原料として得られたマグネシアであってもよく、また、軽焼マグネシア、重焼マグネシアの何れであってもよい。使用するマグネシアの大きさは、広い範囲で選択でき、例えば、最大粒径1000μm以下、平均粒径0.1～300μm、好ましくは2～100μm程度のものが使用できる。マグネシアは、無定形のものでもよく、また球状のクラスター、板状、柱状の結晶等の何れであってもよい。また、マグネシアとして、乾式粉碎または湿式粉碎されたマグネシアを用いてもよい。好ましいマグネシアには、軽焼マグネシアが含まれる。

【0090】水和反応は、慣用の方法に準じて、例えば、前記水性媒体とマグネシアとを含むスラリーを攪拌や振盪などにより混合することによって行うことができる。また、本発明の製造方法（1）と同様、例えば軽焼マグネシアの粗碎物などを、湿式粉碎しながらマグネシアを水和することもできる。

【0091】反応系のpH、マグネシアと水との割合、反応温度などは、前記製造方法（1）と同様に設定できる。

【0092】本発明の製造方法（2）では、特定の酸又はその塩を組合せて用いるため、分散安定性及び低粘性を維持しつつ、マグネシアを迅速に水和できる。そのため、アルカリにより高pH条件下で水和反応を行う場合と異なり、高濃度の水酸化マグネシウムスラリーを、温和な条件下、高い生産効率で得ることができる。また、水性媒体を強アルカリ性にする必要がないので安全性に優れる。さらに、得られるスラリーは、分散性に優れるため、スラリーのケーキ化を防止できると共に、ケーキが生成したとしても、攪拌などにより容易に再分散が可能である。

【0093】本発明の製造方法（1）又は（2）において、マグネシアを水和して得られたスラリーに、さらに（1）（A2）2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、（B）酸性リン酸エ斯特ルもしくは酸性硫酸エ斯特ル又はこれらの塩、（C）無機酸もしくはその塩、又は（D）アルカリ金属水酸化物、及び／又は（2）（E）高分子界面活性剤を添加してもよい。

【0094】前記スラリーに、（A2）2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、（B）酸性リン酸エ斯特ルもしくは酸性硫酸エ斯特ル又はこれらの塩、（C）無機酸もしくはその塩、又は（D）アルカリ金属水酸化物を添加すると、水酸化マグネシウムスラリーの再分散性を向上できる。また、前記スラリーに、（E）高分子界面活性剤を添加すると、スラリー粘度を著しく低下できる。

【0095】前記各成分の添加量は、前記水和反応において水性媒体中に含有させる量と同程度である。

【0096】前記スラリーは、通常、前記成分を添加し

ながら、または添加した後に混合される。混合は、攪拌や振盪など慣用の方法により行うことができる。

【0097】混合する際の温度は、スラリーの低粘性を損なわない範囲で選択できるが、例えば0～100℃、好ましくは15～80℃程度である。混合時間は攪拌速度等により異なるが、例えば1分～1時間程度である。

【0098】前記混合は、強制攪拌下に行うこともできる。前記スラリーと、例えば高分子界面活性剤とを強制攪拌下に混合すると、得られた水酸化マグネシウム水懸濁液を長期間保存して、固形分と水とが分離しても、再攪拌により容易に再分散させることができる。しかも、前記水酸化マグネシウム水懸濁液は、高濃度であっても粘度が低いという特性を保持している。

【0099】一般に、水酸化マグネシウム水懸濁液を長期間保存すると、水酸化マグネシウムが沈降して圧縮一体化し、ケーキ（固形分）が形成される。このケーキは、通常、硬質であり、攪拌しても容易に再分散しない場合が多い。しかし、高分子界面活性剤を含む水酸化マグネシウム水懸濁液を、強制攪拌すると、粘度の上昇を抑制しつつ、硬質ケーキの生成を抑制でき、長期間保存しても容易に再分散が可能である。

【0100】これは、以下のような理由によるものと考えられる。すなわち、通常、水酸化マグネシウム懸濁液に、機械的攪拌などにより剪断力を作用させると、水酸化マグネシウム粒子の摩擦や、主たる水酸化マグネシウム粒子に凝集付着した微粒子の解離などにより、例えば1μm以下の微粒子の量が増加する。そのため、系の粘度が著しく上昇する。しかし、高分子界面活性剤を含有する水酸化マグネシウム水懸濁液を、例えばホモジナイザーなどで強制攪拌した後、顕微鏡で観察すると、1μm以下の微粒子がさほど増加していないかったり、減少する場合もある。したがって、このような高分子界面活性剤の存在する系では、例えば1μm以下の微粒子が強制攪拌により生成しても、高分子界面活性剤により二次凝集し、その結果、系の高粘度化が抑制されるものと推測される。

【0101】前記強制攪拌は、種々の混合攪拌機、例えば、攪拌羽根を有する攪拌機の回転数を増大させたり、ホモジナイザーやスーパーミキサーなどの強い剪断力を作用させる攪拌機などを使用することにより行うことができる。

【0102】強制攪拌する際の周速度は、例えば、300m／分以上、好ましくは350～5000m／分程度である。攪拌時間は周速度によって適宜選択でき、例えば、周速度400m／分では、通常1時間以上、好ましくは2～20時間程度、周速度1000m／分では、通常3分以上、好ましくは5分～1時間程度である。

【0103】上記方法の好ましい態様では、前記スラリーに、剪断力を作用させながら高分子界面活性剤を添加する。この場合、周速度300m／分以上、とりわけ3

50～5000m／分程度で強制攪拌するのが好ましい。

【0104】本発明の方法により得られた水酸化マグネシウム水懸濁液の濃度は、水和反応時の水の量を調整したり、反応後に希釈や濃縮によりコントロールしてもよい。

【0105】このようにして得られたスラリーは、濃度が高くても粘度が低いという特色がある。例えば、50重量%程度の高濃度スラリーであっても、粘度(25℃)が2500cps以下、好ましくは10～1500cps程度の水酸化マグネシウムスラリーが得られる。従って、本発明の方法により得られる水酸化マグネシウム水懸濁液は、流動性に優れ、貯蔵、パイプ輸送などの作業性を向上できる。また、スラリー粘度が小さいので、例えば40～70重量%程度に高濃度化することができ、輸送及び貯蔵コストを大幅に低減できる。

【0106】本発明の製造方法の好ましい態様では、軽焼マグネシアのランプ又は粗碎物100重量部に対して、少なくとも(1)(A1)単官能性の有機酸もしくはその塩を0.02～3重量部含み、且つ(2)(A2)2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B)酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、(C)無機酸もしくはその塩、又は(D)アルカリ金属水酸化物を0.02～3重量部、及び/又は(3)(E)高分子界面活性剤を0.008～5重量部含む水性媒体の存在下、pH9以上11未満の条件で前記軽焼マグネシアのランプ又は粗碎物を湿式粉碎しながら水和する。

【0107】本発明の水酸化マグネシウム水懸濁液は、本発明の方法にしたがって容易に製造できる。水酸化マグネシウム水懸濁液中の水酸化マグネシウム濃度は、例えば15～85重量%程度である。好ましい水酸化マグネシウム水懸濁液には、水酸化マグネシウム濃度が30～75重量%、特に45～70重量%程度の水懸濁液が含まれる。

【0108】本発明の水酸化マグネシウム水懸濁液において、(A1)単官能性の有機酸もしくはその塩の含有量は、水酸化マグネシウム100重量部に対して、例えば0.008～5重量部、好ましくは0.015～3重量部、さらに好ましくは0.03～1.5重量部程度であり、0.06～1.1重量部程度であることが多い。

(A2)2以上の官能基を有する有機酸もしくはその塩、(B)酸性リン酸エステルもしくは酸性硫酸エステル又はこれらの塩、(C)無機酸もしくはその塩、又は(D)アルカリ金属水酸化物の含有量は、水酸化マグネシウム100重量部に対して、例えば0.008～5重量部、好ましくは0.015～3重量部、さらに好ましくは0.02～2重量部程度であり、特に0.03～1.5重量部程度である場合が多い。(E)高分子界面活性剤の含有量は、水酸化マグネシウム100重量部に

対して、例えば0.002～1.5重量部、なかでも0.005～5重量部、特に0.01～1.5重量部、とりわけ0.02～0.75重量部程度であるのが好ましい。

【0109】水酸化マグネシウム水懸濁液の25℃における粘度は、例えば1～3000cps、好ましくは10～2000cps、さらに好ましくは20～1000cps程度である。

【0110】本発明の水酸化マグネシウム水懸濁液は、分散安定性を維持しつつ、濃度が高くても粘度が低いという特色を有する。また、(E)高分子界面活性剤を含む水懸濁液は、粘度を大巾に低下させることができる。さらにまた、(E)高分子界面活性剤として、前記カルボン酸型陰イオン界面活性剤と前記スルホン酸型または硫酸型陰イオン界面活性剤とを併用すると、分散安定性および保存安定性が著しく高く、しかも再分散が容易であるため、長期間保存することもできる。

【0111】なお、水酸化マグネシウム水懸濁液中に、少量ながらMg<sup>2+</sup>が存在するため、このようなカチオンとインタラクションを起こしやすいアニオン性の界面活性剤、特に複数のアニオン性基を有する界面活性剤が存在すると、分子間塩などを形成してゲル化し、系が高粘度化することが予想される。しかし、水酸化マグネシウム水懸濁液に高分子界面活性剤を含有させると、予想に反して、陰イオン界面活性剤であっても、逆に、前記水懸濁液の粘度を著しく減少させる。これは、高分子界面活性剤の親水性基または主鎖が、水酸化マグネシウム粒子の表面に吸着して保護するためであると考えられる。

### 【0112】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、酸またはその塩を含む水性媒体を用い、特定の条件でマグネシアを水和するので、高活性な水酸化マグネシウム水懸濁液を、温和な条件下、高い生産効率で簡易に製造できる。

【0113】また、本発明では、高濃度であっても水酸化マグネシウム水懸濁液の粘度を著しく低下できる。

【0114】さらに、本発明によれば、水酸化マグネシウム水懸濁液の分散安定性および保存安定性を著しく向上でき、沈殿物のケーキが生成したとしても再分散が容易である。

### 【0115】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。なお、実施例における粘度は、25℃における値を示す。また、特に明示のないかぎり、含有量を示す%は重量%を表す。

【0116】ヒドロ化率は、以下の方法により求めた。すなわち、水酸化マグネシウム水懸濁液をヌッヂェを用いて減圧濾過し、濾液を150℃で恒量になるまで乾燥した後、乳鉢で微粉化し、電気炉により600℃で恒量となるまで焼成した。焼成による重量減から水酸化マグ

ネシウム量を求め、ヒドロ化率を算出した。

【0117】実施例1~8、比較例1、2

軽焼マグネシア(ソブエクレー社製)150g、水42

4g、および下記に示す各種添加物をオートクレーブに\*

実施例1 : 酢酸マグネシウム	1.0 g
硫酸亜鉛	0.5 g
実施例2 : 酢酸マグネシウム	1.0 g
塩化アンモニウム	0.5 g
実施例3 : モノクロル酢酸	1.0 g
塩化マグネシウム	0.5 g
実施例4 : 酢酸ナトリウム	1.0 g
グルコン酸ナトリウム	0.5 g
実施例5 : 酢酸ナトリウム	1.0 g
フィチン酸	0.5 g
実施例6 : 酢酸マグネシウム	1.0 g
酢酸ナトリウム	0.5 g
実施例7 : ギ酸	0.5 g
硝酸マグネシウム	0.8 g
実施例8 : p-トルエンスルホン酸	0.5 g
酸性亜硫酸ソーダ	1.0 g
比較例1 : なし	
比較例2 : 水酸化ナトリウム	1.5 g

得られた水酸化マグネシウムスラリーの粘度を測定した。また、前記スラリーを室温で6日間放置した時の生成したケーキ(固体物)の硬度を評価した。硬度は、スパチュラ(長さ30mm、幅6mm、厚さ1mm)の先端でケーキの表面をスパチュラの幅方向および厚み方向に搔きとった時の抵抗感に基づき、次の4段階で評価した。

【0119】◎: 抵抗感なし

○: スパチュラの幅方向または厚み方向の何れか一方の方向に搔きとった場合に、抵抗感がある

△: スパチュラの幅方向および厚み方向の何れの方向に搔きとった場合にも抵抗感がある

×: ケーキにスパチュラが刺さりにくい

\*仕込み、表1に示すpH条件下、105℃で2時間強く攪拌して、水酸化マグネシウムのスラリーを得た。

【0118】

実施例1 : 酢酸マグネシウム	1.0 g
硫酸亜鉛	0.5 g
実施例2 : 酢酸マグネシウム	1.0 g
塩化アンモニウム	0.5 g
実施例3 : モノクロル酢酸	1.0 g
塩化マグネシウム	0.5 g
実施例4 : 酢酸ナトリウム	1.0 g
グルコン酸ナトリウム	0.5 g
実施例5 : 酢酸ナトリウム	1.0 g
フィチン酸	0.5 g
実施例6 : 酢酸マグネシウム	1.0 g
酢酸ナトリウム	0.5 g
実施例7 : ギ酸	0.5 g
硝酸マグネシウム	0.8 g
実施例8 : p-トルエンスルホン酸	0.5 g
酸性亜硫酸ソーダ	1.0 g

比較例1 : なし

比較例2 : 水酸化ナトリウム

※なお、前記それぞれの硬度を有するケーキが生成したスラリーを、振盪により再分散させて、ケーキの硬度とスラリーの再分散性との関係を調べたところ、以下のようない結果が得られた。

【0120】◎: 再分散性秀(数回の振盪で再分散可能)

○: 再分散性優(数十回の振盪で再分散可能)

△: 再分散性良(百回程度の振盪で再分散可能)

×: 再分散性不良(再分散させるためには数百回以上の振盪が必要)

結果を表1に示す。

【0121】

※ 【表1】

表 1

	pH	ヒドロ化率 (%)	粘度 (cps)	硬度
実施例1	9.9	87.7	115	◎
実施例2	9.8	89.6	20	◎
実施例3	9.8	87.7	20	◎
実施例4	11.2	86.5	90	◎
実施例5	11.0	88.7	120	◎
実施例6	9.9	87.2	20	◎
実施例7	9.7	90.3	25	◎
実施例8	10.3	86.3	205	◎
比較例1	11.2	80.4	285	×
比較例2	12.1	82.4	200	○

9 g、および下記に示す各種添加物をオートクレーブに仕込み、表2に示すpH条件下、105°Cで2時間強く\*

実施例9	酢酸マグネシウム 硫酸亜鉛	1.6 g 0.8 g
実施例10	酢酸マグネシウム 塩化アンモニウム	1.6 g 0.8 g
実施例11	モノクロル酢酸 塩化マグネシウム	1.6 g 0.8 g
実施例12	酢酸ナトリウム グルコン酸ナトリウム	1.6 g 0.8 g
実施例13	酢酸ナトリウム フィチン酸	1.6 g 0.8 g
実施例14	酢酸マグネシウム 酢酸ナトリウム	1.6 g 0.8 g
実施例15	ギ酸 硝酸マグネシウム	0.8 g 1.4 g
比較例3	なし	
比較例4	水酸化ナトリウム	2.4 g

得られた水酸化マグネシウムスラリーの粘度を測定し  
た。また、前記スラリーを室温で6日間放置した時の生  
成したケーキ（固形物）の硬度を前記と同様にして評価※

## 【表2】

表2

	pH	ヒドロ化率 (%)	粘度 (cps)	硬度
実施例9	9.8	88.8	910	◎
実施例10	9.7	90.6	90	◎
実施例11	9.7	88.1	105	◎
実施例12	11.0	87.4	385	◎
実施例13	10.8	87.0	2075	◎
実施例14	9.8	89.7	85	◎
実施例15	9.7	92.4	385	◎
比較例3	11.2	81.5	4850	×
比較例4	12.1	83.7	4200	×

実施例16～25、比較例5、6  
3 mm以上の粒子の通過を規制する分級機、スラリーを循環するポンプ、及び仕込みタンクを兼ねた中間タンク（加熱、冷却装置付）を有する湿式小型粉碎機としてのクボタタワーミル（クボタ（株）製、KL-05、容量10 L）を用いて、以下のように、軽焼マグネシアを湿式粉碎しながら水和した。

【0124】すなわち、表3に示す量の軽焼マグネシアの粗碎物（最大粒径3 mm以下）、水及び下記に示す各種添加物（括弧内の数値は軽焼マグネシアに対する割合を示す）を、中間タンクに仕込み、スチームにより所定の温度に加熱した後、循環ポンプにより湿式粉碎機に仕込んで、湿式粉碎しながら水和した。湿式粉碎機の上部より溢流した懸濁液は、分級機を通した後、中間タンクに戻し、さらに循環ポンプにより湿式粉碎機にリサイクルし、所定時間（1時間及び2時間。但し、実施例23のみ、1時間及び1.5時間。また、実施例24および25では、50°Cで15分間湿式粉碎しながら反応させ

\* 搅拌して、水酸化マグネシウムのスラリーを得た。

## 【0122】

実施例9	酢酸マグネシウム 硫酸亜鉛	1.6 g 0.8 g
実施例10	酢酸マグネシウム 塩化アンモニウム	1.6 g 0.8 g
実施例11	モノクロル酢酸 塩化マグネシウム	1.6 g 0.8 g
実施例12	酢酸ナトリウム グルコン酸ナトリウム	1.6 g 0.8 g
実施例13	酢酸ナトリウム フィチン酸	1.6 g 0.8 g
実施例14	酢酸マグネシウム 酢酸ナトリウム	1.6 g 0.8 g
実施例15	ギ酸 硝酸マグネシウム	0.8 g 1.4 g
比較例3	なし	
比較例4	水酸化ナトリウム	2.4 g

※した。結果を表2に示す。

## 【0123】

【表2】

表2

た後、100°Cで1時間45分間湿式粉碎せずに反応のみ行った）。反応液の温度調節は中間タンクにおいて行った。なお、湿式粉碎は、スクリュー回転数680 rpm、粉碎媒体の鉄製ボール（直径8 mm φ）10 kgの条件で行った。

## 【0125】実施例16：酢酸（1%）

実施例17：酢酸（1%）、トリポリリン酸ソーダ

40 (0.5%)

実施例18、19、22、23：酢酸（1%）、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩[CMC<1220>、ダイセル化学工業（株）製]（0.2%）

実施例20：酢酸（1%）、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩[CMC<1220>、ダイセル化学工業（株）製]（0.2%）、酒石酸（0.3%）

実施例21：酢酸（1%）、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩[CMC<1220>、ダイセル化学工業（株）製]（0.2%）、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（EDTA2Na）（0.2%）

実施例24：酢酸（0.022%）、酢酸ナトリウム（0.028%）、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩【CMC<1220>、ダイセル化学工業（株）製】（0.15%）、トリポリリン酸ソーダ（0.075%）  
 実施例25：硝酸（0.022%）、酢酸（0.028%）、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩【CMC<1220>、ダイセル化学工業（株）製】（0.15%）、トリポリリン酸ソーダ（0.075%）

\* 比較例5：なし

比較例6：水酸化ナトリウム（1%）

結果を表4に示す。なお、ケーキの硬度は前記と同様に評価した。また、表4中の設定濃度とは、マグネシアが100%水和されたと仮定した場合の水酸化マグネシウム濃度を示す。

【0126】

【表3】

表3

	軽焼マグネシア (g)	水 (g)	添 加 物		
			(1)	(2)	(3)
実施例16	2610	7390	酢酸 26.1g	-	-
実施例17	2610	7390	酢酸 26.1g	トリポリリン酸ソーダ 13.0g	-
実施例18	4000	8810	酢酸 40.0g	CMC<1220> 8.0g	-
実施例19	4000	7520	酢酸 40.0g	CMC<1220> 8.0g	-
実施例20	4000	7520	酢酸 40.0g	CMC<1220> 8.0g	-
実施例21	4000	7520	酢酸 40.0g	CMC<1220> 8.0g	-
実施例22	4200	7920	酢酸 42.0g	CMC<1220> 8.4g	酒石酸 13.0g
実施例23	4000	7520	酢酸 40.0g	CMC<1220> 8.0g	EDTA2Na 8.0g
実施例24	720	1354	酢酸/酢酸ナトリウム 0.16g/0.20g	CMC<1220> 1.08g	トリポリリン酸ソーダ 0.54g
実施例25	720	1354	硝酸/酢酸 0.16g/0.20g	CMC<1220> 1.08g	トリポリリン酸ソーダ 0.54g
比較例5	2610	7390	-	-	-
比較例6	2615	7390	NaOH 26.2g	-	-
実施例26	800	1504	酢酸 8.0g	CMC<1220> 0.4g	トリポリリン酸ソーダ 0.8g
実施例27	800	1504	酢酸ナトリウム 4.0g	CMC<1220> 0.8g	トリポリリン酸ソーダ 0.8g
比較例7	800	1504	-	-	-

【0127】

【表4】

表 4

	設定濃度 (%)	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	pH	ヒドロ化率 (%)	粘度 (cps)	硬度
実施例16	37.5	53	1 2	11.0 11.2	89.3 92.3	28 38	×
実施例17	37.5	48	1 2	10.7 10.7	63.1 83.9	115 85	◎
実施例18	45	50	1 2	10.7 10.7	80.8 91.3	45 75	◎
実施例19	50	57	1 2	10.4 10.4	91.5 93.7	120 315	○
実施例20	50	59	1 2	10.5 10.4	88.9 95.3	175 225	○
実施例21	50	59	1 2	10.7 10.6	90.1 93.9	145 920	○
実施例22	50	65	1 2	10.8 10.8	89.4 95.4	95 160	○
実施例23	50	86	1 1.5	10.2 10.2	92.9 96.1	45 85	△ ◎
実施例24	50	50 (100)	0.25 (1.75)	11.2	84.1	730	○
実施例25	50	50 (100)	0.25 (1.75)	11.2	80.1	250	○
比較例5	37.5	54	1 2	11.8 11.9	62.9 73.5	6 8	×
比較例6	37.5	45	1 2	13.2 13.1	58.2 71.2	460 5000	○
実施例26	50	50	0.5	10.1	96.2	460	○
実施例27	50	50	0.5	11.2	83.0	860	○
比較例7	50	50	0.5	11.7	81.0	40000	×

## 実施例26、27、比較例7

湿式小型粉碎機としてのクボタタワーミル（クボタ（株）製、KL-05、容量10L）に、表3に示す量の軽焼マグネシアのランプ（粒径20～60mm）、水及び下記に示す各種添加物（括弧内の数値は軽焼マグネシアに対する割合を示す）を仕込み、50°Cで30分、湿式粉碎しながら水和した。なお、湿式粉碎は、スクリューワン回転数680rpm、粉碎媒体の鉄製ボール（直径8mmφ）10kgの条件で行った。

【0128】実施例26：酢酸（1%）、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩〔CMC<1220>、ダイセル化学工業（株）製〕（0.05%）、トリポリリン酸ソーダ（0.1%）

実施例27：酢酸ナトリウム（0.5%）、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩〔CMC<1220>、ダイセル化学工業（株）製〕（0.1%）、トリポ\*

\* リリン酸ソーダ（0.1%）

比較例7：なし

結果を表4に示す。なお、ケーキの硬度は前記と同様に評価した。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は水酸化マグネシウム水懸濁液を製造する製造装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】図2は図1の装置の湿式粉碎機を示す部分切欠概略図である。

## 【符号の説明】

5…湿式粉碎機

7a…水供給ライン

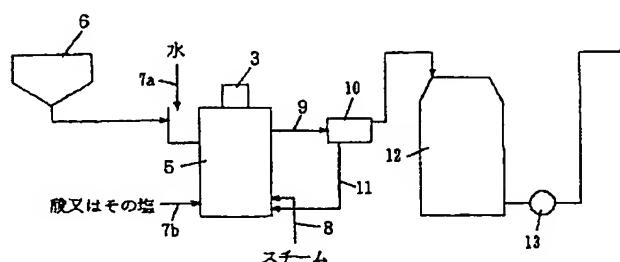
7b…酸又はその塩の供給ライン

8…スチーム供給ライン

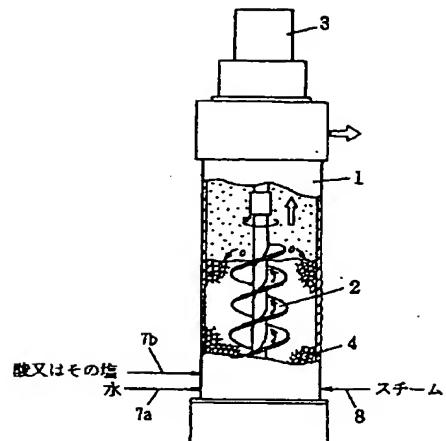
10…分級機

12…熟成槽

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 清水 江平

兵庫県神戸市東灘区向洋町中5丁目5番地

533-509号